Zur Kenntnis

der

Carbanilido-N-Aldoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Adolf Schöttler

aus Lammspringe

(Pr. Hannover).

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1895.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1896.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. E. Beckmann.

Promotionsprüfung: 18. Dez. 1895.

Meinen teuern Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

In einer Arbeit von E. Beckmann und Fellrath[1]) wird nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Stickstoffbenzaldoxim und Phenylisocyanat Additionsprodukte sich bilden. Diese sind im hiesigen Laboratorium von den Herren Breunlin, Schwiesau und Sandmann genauer Untersuchung unterzogen worden, die zu folgendem Ergebnisse führte:

Alle Stickstoffaldoxime addieren je ein Molekül Phenylisocyanat und führen vermittelst Natriumalkoholat unter Verlust von Kohlensäure zu Amidinen nach folgender Gleichung, in welcher X ein Aldehyd- und Y der Benzylhydroxylamin-Rest bedeuten:

$$\begin{array}{l} X\cdot CH\cdot N\cdot CH_2Y \\ \qquad\quad >O \\ C_6H_5N{-}CO \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} X\cdot C\cdot NH\cdot CH_2Y \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5\cdot N \end{array}$$

Es liegt der Gedanke nun sehr nahe, dass das gleichzeitig von Wohl[2]) und Bamberger[3]) hergestellte Kondensationsprodukt zwischen Benzaldehyd und β-Phenylhydroxylamin ebenfalls Phenylisocyanat anzulagern im stande wäre und ähnliche Additionsprodukte, wie oben beschrieben, bilden könnte.

Nachdem in der vorliegenden Arbeit zunächst die Spaltungsprodukte von Carbanilido-N-Benzylaldoxim mit Ammoniak und Natriumäthylat aufs Neue untersucht sind, wurde das Verhalten von β-Phenylhydroxylamin gegen verschiedene Aldehyde studiert. Die hierbei erhaltenen Stickstoffaldoxime

---

1) Annalen der Chemie 273,1.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXVII 1434.

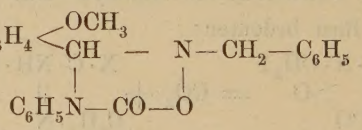
3) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXVII 1556.

lieferten mit Phenylisocyanat neue Carbanilidoverbindungen, deren Konstitution und chemische Reaktion klargelegt werden konnte.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Carbanilidoanisaldoxymbenzyläther.

Etwa drei Gramm Carbanilidoanisaldoximbenzyläther schliesse ich mit alkoholischem Ammoniak im Überschuss in ein Schiessrohr ein und erhitze im Wasserbade vier Stunden.

In die Spitze der Röhre ist eine Krystallmasse sublimiert, welche sich als carbaminsaures Ammoniak erweist, da seine Lösung mit Chlorbarium erst nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag giebt, ausserdem da das Salz vollständig flüchtig ist, in der Wärme und beim Übergiessen mit Natronlauge den Geruch nach Ammoniak giebt. Es ist also vom Carbanilidoanisaldoximbenzyläther



die Gruppe CO_2 abgespalten.

Den Alkohol mit dem Reste des Carbanilidoproduktes gebe ich in viel Wasser und ziehe mit Äther aus. Nachdem letzterer mit trocknem Natriumsulfat wasserfrei gemacht ist, dunste ich einen Teil ab und erhalte ein Öl, welches mit Eis gekühlt nach acht Tagen Krystalle ausgeschieden hat, die nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 61° C. zeigen und mit synthetisch erhaltenem Anisylidenanilin zusammengeschmolzen den Schmelzpunkt nicht ändern.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Öles giebt folgendes Resultat:

Gefriermethode, Benzol K = 50.

	Benzol	Substanz	Erniedrigung	Mol.-Gew.
1.	20	0,046	0,061	188
2.	20	0,124	0,167	185.

Die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, dass ein tieferer Zerfall des Öles eingetreten ist. Bei einfacher Abspaltung von CO_2 müsste das Molekulargewicht für das übrigbleibende Amidin 316 betragen.

Zur weiteren Untersuchung leite ich in die ätherische Lösung des Öls gasförmige Salzsäure. Die von dem entstandenen gelben Niederschlage abgegossene Ätherlösung dampfe ich zur Trockne ein. Es bleibt ein nach Benzaldehyd riechendes Öl zurück.

Um nachzuweisen, ob neben Benzaldehyd auch Anisaldehyd sich gebildet hat, schmelze ich das Öl mit Aetzkali und führe dadurch die Aldehyde in die entsprechenden Säuren über. Die erhaltene Schmelze nach dem Ansäuern mit Äther behandelt, giebt an letztern die Säuren ab. In zwei übereinander gelegten Uhrgläsern sublimiere ich durch Erhitzen des unteren die Benzoësäure in das obere, während im unteren Anissäure zurückbleibt. Der Schmelzpunkt der sublimierten Säure beträgt 121° C. und ändert mit Benzoësäure zusammengeschmolzen denselben nicht. Die nicht sublimierte Säure hat bei 180° Schmelzpunkt und ändert diesen auch beim Zusammenschmelzen mit Anissäure nicht.

Die abgespaltenen Aldehyde sind Benzaldehyd und Anisaldehyd.

Um zu erfahren in welcher Menge diese sich gebildet haben, spalte ich 1 g Carbanilidoprodukt mit alkoholischem Ammoniak und führe die in der alkoholischen Lösung befindlichen Aldehyde durch Phenylhydrazin und Essigsäure in die Hydrazone über.

1 g Carbanilidoprodukt giebt 0,965 g Hydrazone. Es geht daraus hervor, dass durch Zersetzen eines Moleküls des Carbanilidoproduktes zwei Moleküle Hydrazone, also je ein Molekül Benzaldehyd- und ein Molekül Anisaldehyd-Hydrazon gebildet wird.

Den durch Salzsäure in Äther erhaltenen gelben Nieder-

schlag wasche ich mit Äther aus, trockne ihn und löse ihn in Wasser. Aus dieser Lösung, alkalisch gemacht, nehme ich den sich ausscheidenden Körper in Äther auf. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt ein gelbweisser Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren bei 60° C. schmilzt und den Schmelzpunkt von synthetisch hergestelltem Anisylidenanilin nicht verändert.

Durch Behandeln des Carbanilidoanisaldoximbenzyläther mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre ist also ersteres unter Abspaltung von Kohlensäure in ein Molekül Benzaldehyd und ein Molekül Anisaldehyd zerfallen, wovon letzteres zum grössten Teil als Anisylidenanilin vorhanden ist.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Carbanilidoanisaldoximbenzyläther.

In absolutem Alkohol gelöster Carbanilidoanisaldoximbenzyläther wird mit molekularen Mengen Natriumalkoholat auf dem Wasserbade zwei bis drei Stunden gekocht. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich als kohlensaures Natrium erweist. Von diesem abfiltriert wird die alkoholische Lösung in destilliertes Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen.

Um das etwa entstandene Amidin in wässerige Lösung überführen zu können und so von den Aldehyden zu trennen, behandele ich diesen Äther mit konzentrierter Salzsäure.

1. Die Salzsäure, die sich gelb gefärbt hat, übersättige ich mit Kalilauge. Die freie Base schüttele ich mit Äther aus, trockne mit Natriumsulfat und dünste den Äther ab. Es bleibt ein Öl zurück. Neben Anilin lässt sich in diesem eine Verbindung nachweisen, die durch Behandeln mit Kalilauge und Benzoylsulfochlorid und durch Abdampfen des überschüssigen Phenylsulfochlorids einen festen bei 130° C. schmelzenden Körper giebt.

Zur Synthese des Amidins wird nach Vorschrift von Wallach[1]) Anissäureanilidimidchlorid dargestellt. Ein Molekül desselben, mit zwei Molekülen Benzylamin ergeben in wasserfreiem Petroläther ziemlich glatt das Amidin von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4(OCH_3)—C\begin{matrix}N\cdot C_6H_5\\ NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

Durch Überführung desselben in das Phenylsulfochlorid erhalte ich eine Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 130° C. liegt und die den Schmelzpunkt des durch Spaltung aus dem Carbanilidoprodukt erhaltenen beim Vermischen nicht verändert.

Es ist dadurch bewiesen, dass durch Behandeln mit Natriumalkoholat sich ein Amidin von der Zusammensetzung

$$C_6H_4(OCH_3)\cdot C\begin{matrix}N\cdot C_6H_5\\ NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

gebildet hat.

2. Den von der wässerigen Salzsäure abgegossenen Äther dunste ich nach Behandlung mit trocknem schwefelsaurem Natrium ab. Es bleibt ein nach Benzaldehyd riechendes Öl zurück, das durch Schmelzen mit Kalilauge, wie oben angegeben, in Benzoësäure und Anissäure übergeführt werden kann.

Durch Behandlung von Carbanilidoanisaldoximphenyläther mit Natriumalkoholat entsteht also unter Abspaltung von Kohlensäure neben viel Amidin, Benzaldehyd, Anisaldehyd und Anilin.

Behandlung von Carbanilidobenzaldoximbenzyläther mit alkoholischem Ammoniak.

Bereits Berichte 1890 Seite 3338 ist von E. Beckmann eine Spaltung von Carbanilidobenzaldoximbenzyläther

1) Annalen der Chemie 184. S. 79.

mit alkoholischem Ammoniak vorgenommen, und dabei folgendes Resultat erhalten:

Unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht Benzylidenanilin und Benzaldehyd.

Behandlung von Carbanilidobenzaldoximbenzyläther mit Natriumalkoholat.

Bei der Behandlung von obigem Carbanilidoprodukt mit molekularen Mengen Natriumalkoholat, wie früher angegeben, entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag, der sich als kohlensaures Natrium erweist. Die abfiltrierte Lösung gebe ich in viel Wasser und schüttele mit Äther im Scheidetrichter aus. Darauf füge ich zum Äther konzentrierte Salzsäure. Letztere färbt sich nach öfterem Schütteln gelb. Der Äther in bekannter Weise getrocknet lässt nur eine Spur eines öligen nach Benzaldehyd riechenden Körpers zurück.

Die Salzsäure schüttele ich, nachdem ich mit Kalilauge übersättigt habe, mit Äther aus. Dieser giebt getrocknet und abgedunstet einen reichlichen festen Körper, dessen Schmelzpunkt nach öfterem Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Kalilauge bei 97° C. liegt. Da nun dieses vermutlich das Amidin von der Formel

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} N \cdot C_6H_5 \\ NH\,CH_2\,C_6H_5 \end{cases}$$

ist, wird letzteres synthetisch hergestellt.

Nach Vorschrift von Wallach[1]) stellt man zunächst Benzylanilidimidchlorid her. Auf je ein Molekül des letzteren lässt man zwei Moleküle Benzylamin wirken in trocknem Petroläther. Der Schmelzpunkt des sich bildenden Amidins bei 99° C. wird durch Mischen mit dem durch Spaltung mit Natriumalkoholat aus dem Carbanilidokörper erhaltenen Amidin nicht verändert.

1) Annalen 184. S. 79.

Carbanilidobenzaldoximbenzyläther wird also durch Natriumalkoholat unter Abspaltung von Kohlensäure fast glatt in das entsprechende Amidin verwandelt.

Behandlung von Carbanilidocuminaldoximbenzyläther mit alkoholischem Ammoniak.

Obiger Carbanilidokörper mit alkoholischem Ammoniak gemischt, wird in einem Schiessrohre im Wasserbade 3—4 Stunden erhitzt. In die Spitze ist carbaminsaures Ammon sublimiert, ein Zeichen, dass Kohlensäure abgespalten ist. Die alkoholische Lösung giesse ich in viel Wasser und ziehe mit Äther aus. In letzteren wird Salzsäuregas geleitet, welches einen gelben Körper fällt. Dieser verschwindet jedoch beim Erhitzen auf Platinblech, weisse Dämpfe gebend. Da die Substanz in Wasser gelöst auf Zusatz von Kalilauge reichlich Ammoniak abgiebt, so liegt Chlorammonium vor. Ein Amidin hat sich nicht gebildet.

Die Ätherlösung, in die Salzsäure hineingeleitet war, wird mit Soda neutralisiert und mit Wasser öfter ausgewaschen. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers bleibt ein nach Cuminaldehyd riechender, öliger Körper. Mit Phenylhydrazin und Essigsäure entstehen die Hydrazone. Zur Überführung der vorliegenden Aldehyde in die entsprechenden Säuren wird das Öl mit Kaliumhydrat und einigen Tropfen Wasser im Ölbade auf 200—220° C. einige Zeit erhitzt. In Wasser aufgenommen, durch Schütteln mit Äther von den unzersetzten Hydrazonen befreit, übersättige ich die wässerige Lösung mit Salzsäure. Die organischen Säuren werden dadurch frei gemacht. Nach dem Schütteln mit Äther erhält man nach dem Abdunsten des letzteren eine Krystallmasse, aus der beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern Benzoësäure in das obere sublimiert, während in der unteren Cuminsäure zurückbleibt. Der Schmelzpunkt stimmt mit Benzoësäure und Cuminsäure. Auch beim

Zusammenschmelzen mit den entsprechenden Säuren ändert sich derselbe nicht.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Öles gab folgendes Resultat:

Gefriermethode. Benzol K = 50.

	Benzol	Substanz	Erniedr.	Mol.-Gew.
1.	20	0,0353	0,044	200
2.	20	0,0975	0,122	199.

Wäre ein einheitlicher Körper entstanden mit so viel C-Atomen als das Öl enthält, würde das Molekulargewicht über 300 betragen haben.

Bei der quantitativen Bestimmung der Hydrazone erhält man folgendes Resultat:

Angewandte Subst.: 0,463 = gefund. Hydr. 0,505.

Berechnet. Cuminhydraz.: 0,336.

„ Benzylidenhydraz.: 0,275.

Hieraus geht hervor, dass je ein Molekül Cumin- und Benz-Aldehyd abgespalten ist.

Durch längeres Stehenlassen des Öles bei niederer Temperatur scheiden sich Krystalle von Cuminylanilin aus.

Aus Obigem ergiebt sich, dass Carbanilidocuminaldoximbenzyläther durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von Kohlensäure in gleiche Teile Benzaldehyd und Cuminaldehyd bezüglich Cuminylanilin zerfällt.

Behandlung von Carbanilidocuminaldoximbenzyläther mit Natriumalkoholat.

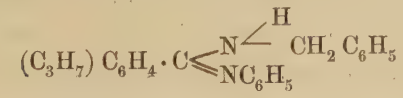
Beim Kochen obigen N-Aldoxims mit molekularen Mengen Natriumalkoholat entsteht ein weisser Niederschlag von Natriumcarbonat. Von diesem abfiltriert, giesst man die alkoholische Lösung in destilliertes Wasser und zieht den sich ausscheidenden Körper mit Äther aus. Letzterer wird dann mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt, welche sich bald gelb färbt.

1. Der Äther wird in der üblichen Weise abgedunstet und lässt einen öligen Körper zurück, der mit Phenylhydrazin und Essigsäure als Hydrazon gefällt wird. Letzterer wird zur Überführung der Aldehyde in die entsprechenden Säuren mit Ätzkali bei 200° C. im Ölbade erhitzt. Durch Salzsäure werden dann die organischen Säuren in Freiheit gesetzt und letztere mit Äther ausgezogen. Nach dem Waschen und Trocknen des Äthers bleibt ein weisser Körper zurück, aus dem man mit heissem Wasser die Benzoësäure auszieht und nach dem Sublimieren zwischen zwei Uhrgläsern einen in Nadeln krystallisierenden Körper findet, dessen Schmelzpunkt bei 117° C. liegt und der mit Benzoësäure zusammengeschmolzen keine Schmelzpunktsveränderung bewirkt. Mithin besteht obiger Körper aus reiner Benzoësäure.

Der in Wasser heiss nicht gelöste Körper zeigt nach dem Reinigen durch Auflösen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure den Schmelzpunkt 107° C., der auch beim Zusammenschmelzen mit Cuminsäure nicht verändert wird.

2. Die Salzsäure, welche vermutlich das Amidin gelöst hat, wird mit Kalihydrat übersättigt, und die trübe, wässerige, alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer lässt nach dem Trocknen und Abdunsten eine ölige Flüssigkeit zurück. Ausser Anilin besteht letztere noch aus Amidin, das mit Kalilauge und Phenylsulfochlorid behandelt, einen festen Körper giebt, der nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 84° C. zeigt.

Ein synthetisches Amidin von der Formel



giebt mit Phenylsulfochlorid auch einen bei 84° C. schmelzenden Körper, der mit obigem identisch ist.

Bei der Behandlung mit Natriumalkoholat ist also Carbanilidocuminaldoximphenyläther unter Abspaltung von Kohlensäure in ein Amidin, Benzaldehyd, Cuminaldehyd und Anilin zerfallen.

Darstellung von Anisaldoximphenyläther.

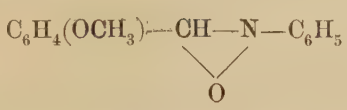
Das zur Darstellung obigen Körpers gebrauchte Phenylhydroxylamin erhält man auf folgende Weise [1]):

60 g Nitrobenzol werden in 250 ccm 60 % Alkohol heiss gelöst. Dann werden 6 g wasserfreies Chlorcalcium zugegeben und unter Rückflusskühlung innerhalb $^1/_4$ Stunde 75 g Zinkstaub eingetragen. Man lässt die Reaktion noch fünf Minuten im Gange, kühlt ab, trennt durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol vom Zinkschlamm. Aus dem Filtrat wird der Alkohol rasch abdestilliert, bis sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit eine starke Ölschicht absetzt und das überstehende Wasser nur noch Spuren von Alkohol enthält. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Phenylhydroxylamin, der zunächst durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Wasser, dann nach dem Trocknen durch Waschen mit Ligroïn gereinigt wird.

Dieses Phenylhydroxylamin, das bei 81° C. schmilzt, lässt man in alkoholischer Lösung auf molekulare Mengen Anisaldehyd im Wasserbade wirken. Bereits halbstündiges Erhitzen genügt, um beim Erkalten der Flüssigkeit eine Krystallmasse zu erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol entstehen bei 117° C. schmelzende, gelbe Nadeln, die in absolutem Alkohol und Benzol leicht löslich, in Äther und gewöhnlichem Alkohol schwer und in

1) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft XXVII, 1434.

Petroläther und Ligroin unlöslich sind. Ihre vermutliche Zusammensetzung ist:



Die *Molekulargewichtsbestimmung* des Körpers giebt folgendes Resultat:

Gefriermethode in Benzol K = 50.

	Subst.	Benzol	Erniedr.	Mol.-Gew.
1.	0,0384	20	0,044	218
2.	0,0694	20	0,093	196
3.	0,1169	20	0,150	194

Das berechnete Molekulargewicht beträgt 227.

Die *Stickstoffbestimmung* wie folgt:

0,1170 Substanz gab 6,8 ccm N = 6,44% N.

Barometer: 740 mm. Temperatur: 18° C.

Berechnet = 6,16% N.

Darstellung von Carbanilidoanisaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen Anisaldoximphenyläther und Phenylisocyanat wirken unter Erwärmen auf einander ein. Lässt die Einwirkung nach, wird noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Benzol erhält man farblose Nadeln, die den Schmelzpunkt 151° C. haben und in heissem Benzol leicht löslich, in absoluten Alkohol und Äther aber schwer und in Petroläther sowie Ligroïn unlöslich sind.

Da dieser Körper besonders in Phenol leicht löslich ist, wird letzteres zur *Molekulargewichtsbestimmung* benützt.

Phenol. K. = 70.

	Phenol.	Subst.	Erniedr.	Mol. Gew.
1.	18	0,0252	0,028	350
2.	18	0,0432	0,052	323

Das nach der Formel

$$C_6H_4(OCH_3)—CH \quad — \quad N—C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad C_6H_5N—CO—O$$

berechnete Molekulargewicht beträgt 346.

Die *Stickstoffbestimmung* ergiebt folgendes Resultat:

0,1582 g Substanz gab 11,7 ccm N=8,34% N

Barometer: 739 mm. Thermometer: 17° C.

Berechnete N: 8,09%

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Carbanilidoanisaldoximphenyläther.

Zur näheren Charakterisierung des Carbanilidoproduktes wird dasselbe mit alkoholischem Ammoniak in ein Schiessrohr geschlossen und zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. In die Spitze des Rohres ist ein weisser krystallinischer Körper sublimiert, der sich als carbaminsaures Ammoniak ergiebt. Seine Lösung giebt nämlich mit Chlorbarium erst nach einiger Zeit einen dicken, weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Mit Kalilauge übergossen entwickelt sich reichlich Ammoniak; und bereits an der Luft verflüchtigt er sich vollständig.

Im unteren Teile der Schiessröhre ist eine rotbraune, spirituöse Lösung. Nach dem Abdunsten des Alkohols und des überschüssigen Ammoniak erhält man ein rotbraunes Öl aus dem eine Krystallmasse ausgeschieden wird, die umkrystallisiert feine, silberglänzende, bei 105° C. schmelzende Nadeln sind. In heissem absolutem Alkohol sind dieselben leicht, in kaltem schwer löslich.

Das von diesen Krystallen abfiltrierte braune Öl wird einer Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen. In dem Destillate scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 65° C. haben, der sich beim Zusammenschmelzen mit synthetischem Anisylidenanilin nicht verändert.

Das trübe wässerige Destillat giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, dessen Schmelzpunkt mit dem synthetisch erhaltenen Anishydrazon übereinstimmt und durch Zusammenschmelzen nicht verändert wird.

Ein anderer Teil des wässerigen Destillates wird alkalisch gemacht und längere Zeit mit Phenylsulfochlorid geschüttelt. Es entsteht ein bei 109° C. schmelzendes Anilinsulfon, dessen Schmelzpunkt auch mit synthetisch erhaltenen Anilinsulfon nicht verändert wird.

Um etwas mehr Einblick in die Konstitution des bei 105° C. schmelzenden Körpers zu bekommen, wird derselbe, mit concentrierter Salzsäure im Schiessrohr eingeschlossen, auf 150° C. erhitzt. Das Zersetzungsprodukt wird mit essigsaurem Natrium gefällt und die Flüssigkeit mit Äther ausgezogen. Nach dem Neutralisieren wird letzterer zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Öl mit Kalilauge übergossen hat nach einiger Zeit den für Oxydiphenylaminverbindungen charakteristischen Isonitrilgeruch. Da infolge dessen die Vermutung naheliegt, dass der bei 105° C. schmelzende Körper ein Methyloxydiphenylamin sei, werden die drei Methyloxydiphenylamine hergestellt.

Der Monomethyläther des Hydrochinons und Resoreins wird nach Berichte XIII Seite 2362 angefertigt. Im Guajacol ist uns der Methyläther des Brenz catechius schon gegeben.

Analog der Vorschrift über Herstellung von Oxydiphenylamin Berichte XVI Seite 2799 stellt man die p-m-und o-Methyloxydiphenylamine her. Die Paraverbindung schmilzt bei 46° C., die Metaverbindung bei 78° C. und die Orthoverbindung bei 121° C.

Es ist also der 105° C. schmelzende Körper auf diese Weise nicht synthetisch hergestellt. Da es mir so nicht gelang, die Verbindung synthetisch herzustellen, muss ich mich mit der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung begnügen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Benzol. K = 50.

	Subst.	Benzol.	Erniedr.	Mol. Gew. gef.
1.	0,0477	20,4	0,065	180
2.	0,0695	20,4	0,092	184

Mol. Gew. berechnet für $C_{13}H_{13}NO$ 199.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

I.

Substanz: 0,201.

gefunden: CO_2 = 0,579 = 78,5 % C.

gefunden: H_2O = 0,12075 = 6,6 % H.

II.

Substanz: 0,2427.

gefunden: CO_2 = 0,693 = 77,8 % C.

gefunden: H_2O = 0,14225 = 6,5 % H.

ber.: für $C_{18}H_{13}NO$ C = 78,4 % H = 6,5 %.

Stickstoffbestimmung.

I.

Substanz: 0,133 gab 8,3 ccm N = 7,28 % N.

Barometer: 742. Temperatur: 14° C.

II.

Substanz: 0,137 gab 8,9 ccm N = 7,3 % N.

Barometer 739. Temperatur 16° C.

ber. für $C_{13}H_{13}NO$ N = 7,03 %.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Carbanilido-anisaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen Carbanilidokörper und Natriumalkoholat werden zusammen, in absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt. Der weisse, sich bildende Niederschlag ist kohlensaures Natrium. Die alkoholische Lösung wird nach dem Filtrieren in viel Wasser gegossen. Die milchige Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten lässt die Ätherlösung

einen weissen Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 132° C. hat. Da vermutlich dieses das Amidin ist von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4(OCH_3)-C(=N-C_6H_5)-NH-C_6H_5$$

so kann man dieses auf folgende Weise synthetisch bekommen:

Ein Molekül Anissäure wird mit einem Molekül Phosphorpentachlorid im Fraktionskölbchen schwach erwärmt, so lange Salzsäure entweicht. Schnell wird dann Phosphoroxychlorid abdestilliert. Das umkrystallisierte und getrocknete Anissäurechlorid wird in etwas Petroläther gelöst und gleichviel Moleküle Anilin hinzugefügt. Unter Erwärmen entsteht Anissäureanilid.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COCl\end{cases}+NH_2C_6H_5=C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CONHC_6H_4\end{cases}+HCl$$

Letzteres wird dann wieder, nachdem das überschüssige Anilin im Wasserdampfstrome entfernt ist, mit molekularen Mengen Phosphorpentachlorid erwärmt und das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestilliert.

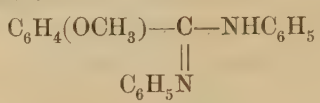
$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CONHC_6H_5\end{cases}+PCl_5=C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C(Cl)=N-C_6H_5\end{cases}+POCl_3+HCl$$

Mit Petroläther häufig ausgezogen lässt man das Anissäureanilidimidchlorid auskristallisieren und trocknen. Behandelt man das Imidchlorid mit Anilin so bildet sich unter Erwärmen das salzsaure Salz des Amidins, Anilin wurde durch Destillation im Dampfstrome entfernt.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C(Cl)=N-C_6H_5\end{cases}+NH_2C_6H_5$$

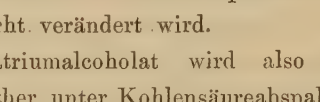
$$=C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C(N-C_6H_5)\cdot H\end{cases}+HCl$$

Durch Übersättigen mit Kalilauge erhält man das reine Amidin von der Formel:



welches nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 132° C. hat, der durch Zusammenschmelzen des Körpers, der beim Spalten von Carbanilidokörper mit Natriumalkoholat erhalten ist, nicht verändert wird.

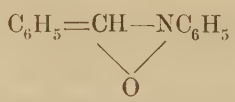
Durch Natriumalcoholat wird also Carbanilidoanisaldoximphenyläther unter Kohlensäureabspaltung glatt in das Amidin



übergeführt.

Darstellung von Benzaldoximphenyläther.

Durch Behandlung molekularer Mengen Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin scheidet sich nach kurzem Erhitzen ein Krystallkuchen aus. Umkrystallisiert erhält man farblose, bei 112° C. schmelzende Nadeln. Dasselbe Präparat von der Formel



ist auf gleiche Weise, mit demselben Schmelzpunkte bereits von Wohl[1]), wie auch von Bamberger[2]) erhalten worden: und kann dieser Körper, da seine Zusammensetzung schon bekannt ist, sofort weiter bearbeitet werden.

1) Berichte XXVII 1434.
2) Berichte XXVII 1556.

Darstellung von Carbanilidobenzaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen Benzaldoximphenyläther und Phenylisocyanat, in wenig wasserfreiem Benzol gelöst, werden kurze Zeit erhitzt. Sobald die Reaktion anfängt, nimmt man das Kölbchen vom Wasserbade. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein Krystallkuchen aus, der nach öfterem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 165° C. schmilzt und weisse Nadeln bildet. In kaltem gewöhnlichem Alkohol, in Petroläther und Ligroïn sind die Krystalle nicht, in heissem gewöhnlichem Alkohol, kaltem absolutem, sowie in Äther sind sie schwer, in heissem absolutem Alkohol und Benzol dagegen leicht löslich. Während der Körper aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert, scheidet er sich aus Benzol in silberglänzenden Blättchen aus.

Molekulargewichtsbestimmung:

Gefriermethode. Naphtalin K=70.

	Naphtal.	Substanz.	Erniedr.	Mol. Gew.
1.	20,7	0,0867	0,13	296
2.	20,7	0,1782	0,24	334

Berechnetes Molekulargewicht: 316.

Nach obiger Bestimmung kann die Formel:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5CH & — & NC_6H_5 \\ / & & | \\ C_6H_5N & — & CO — O \end{array}$$

richtig sein.

Der richtige Stickstoffgehalt wird durch folgende *Stickstoffbestimmung* bestätigt:

Substanz: 0,1485 gab 11,8 ccm N=8,96% N.

Barometer: 743 Temperatur: 18° C.

Berechnet: 8,85% N.

Zur genauern Konstitutionsbestimmung der Formel soll beobachtet werden, in welche Körper Carbanilidobenzaldoximphenyläther durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und Natriumalkoholat gespalten wird.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Carbanilidobenzaldoximphenyläther.

In einem Schiessrohre eingeschlossen mit alkoholischem Ammoniak entsteht nach eintägigem intensivem Erhitzen im Wasserbade eine rotbraune Lösung. Das in die Spitze des Schiessrohrs sublimierte carbaminsaure Ammon, das auf schon früher besprochene Methoden nachgewiesen wird, zeigt, dass Kohlensäure abgespalten ist. Die alkoholische Lösung ergiebt abgedunstet ein rotbraunes Öl, aus dem nach längerem Stehen ein krystallinischer Körper ausgeschieden wird, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Toluol den Schmelzpunkt 231° C. zeigt und ausser in Toluol in keinem Lösungsmittel gelöst werden kann.

Mit Diphenylharnstoff zusammengeschmolzen wird der Schmelzpunkt um 20° C. hinabgedrückt. Dagegen mit Kyaphenin bleibt 231° C. unverändert.

Kyaphenin stellt man auf folgende Weise synthetisch her[1]): Löst man Benzonitril in rauchender reiner Schwefelsäure, so beobachtet man nach einigen Stunden schwachen Geruch nach schwefliger Säure. Giesst man nach circa 24 Stunden die Lösung in das 5—6fache Volumen Wasser, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Äther und nach dem Umkrystallisieren aus Toluol, worin er beim Erwärmen leicht löslich ist, durch seinen Schmelzpunkt 231° C. als Kyaphenin erweist.

Nachdem das rotbraune Öl von den Kyapheninkrystallen abfiltriert ist, wird dasselbe mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther giebt nach dem Trocknen mit schwefelsaurem Natrium, abgedunstet, sowohl rote Krystalle, als auch ein nach Benzaldehyd riechendes Öl.

1) Berichte XI 764.

Die roten Krystalle sind in Petroläther und den anderen alkoholischen und ätherischen Lösungsmittel löslich und haben als Schmelzpunkt 66° C. Mit Azobenzol zusammengeschmolzen, wird der Schmelzpunkt nicht verändert.

Das nach Benzaldehyd riechende Öl giebt, mit Essigsäure und Phenylhydrazin behandelt, einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren bei 152° C. schmilzt. Mit Hydrazon — aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin mit Essigsäure — gemischt, ändert derselbe seinen Schmelzpunkt nicht.

Die wässerige Lösung, vom Äther befreit, wird alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es geht eine trübe nach Anilin riechende Flüssigkeit über, die alkalisch gemacht und mit Phenylsulfochlorid geschüttelt wird. Nach dem Filtrieren säuert man die alkalische, wässerige Lösung mit Salzsäuse an. Es fällt ein reichlicher, weisser krystallinischer Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet den Schmelzpunkt 109° C. hat und mit Anilinsulfon zusammengeschmolzen den Schmelzpunkt nicht verändert, mithin Anilinsulfon ist.

Wird das braune Öl direkt mit Wasserdämpfen destilliert, so erhält man im Destillat folgende Körper:

Die roten bei 65° C. schmelzenden Krystalle zeigen beim Zusammenschmelzen mit Azobenzol keine Veränderung. Die gelblichen Krystalle, die den Schmelzpunkt 48° C. haben, werden mit synthetischem Benzylidenanilin zusammengeschmolzen, ohne eine Veränderung im Schmelzpunkte zu zeigen.

Ein Teil der trüben wässerigen Lösung wird mit Essigsäure und Phenylhydrazin behandelt.

Es entsteht ein bei 152° C. schmelzender Körper, der mit synthetischem Hydrazon aus Benzaldehyd seinen Schmelzpunkt nicht ändert.

Ein anderer Teil der wässerigen Lösung giebt, alkalisch gemacht, mit Phenylsulfochlorid einen bei 109° C. schmelzenden Körper, der mit Anilinsulfon gemischtseinen Schmelzpunkt beibehält.

Um aus dem Öl die bisher gefundenen Spaltungsprodukte zu entfernen, behandelt man dasselbe zunächst mit verdünnter Salzsäure. Azobenzol und Benzaldehyd gehen durch Ausschütteln in den Äther, darauf kocht man das Öl, das nach dem Abdunsten des Äthers bleibt, mit konzentrierter Salzsäure. Von letzterer wird nur Kyaphenin gelöst. Nachdem die Salzsäure von dem Öl getrennt ist, macht man die Salzsäure alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Letzterer wird nach dem Trocknen abgedunstet und der Rückstand mit heissem Ligroïn ausgezogen. Beim Erkalten des Ligroïns scheidet sich ein weisser bei 110° C. schmelzender Körper aus. Später gelang es nicht mehr diesen Körper zu erhalten, obgleich der Versuch öfter wiederholt wurde. Da die genauern Bedingungen, unter denen der Körper entstehen musste, unbekannt waren, so musste von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Über Hydrazoïne.

Da ich vermutete, dass sich bei Zersetzung von Carbanilidobenzaldoximphenyläther Hydrazoïne gebildet hätten, suchte ich diese nach der Vorschrift Berichte XIX S. 2239 herzustellen. Es kamen dabei folgende Resultate heraus:

Nach zweistündigem Erhitzen im Ölbade ist noch Hydrazobenzol unzersetzt. Es wird jetzt noch ein halber Tag lang im Ölbade erhitzt, ohne dass eine Probe irgend wie mit Eiswasser fest wird. Es entstehen nur Schmieren.

Die rotbraune Flüssigkeit, mit Wasser übergossen, wird im Wasserdampfstrome der Destillation unterworfen:

1. Das Destillat zeigt rote Krystalle von Azobenzol vom Schmelzpunkt 65° C., der beim Zusammenschmelzen mit Azobenzol unverändert bleibt. Die gelben Krystalle geben nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 48° C., der mit synthetischem Benzylidenanilin zusammengeschmolzen beibehalten wird. Das trübe Destillat mit Essigsäure und Phenylhydrazin behandelt, giebt die Fällung von Hydrazon, bei 152° C. schmelzend. Letzterer wird, mit dem Hydrazon von Benzalaldehyd zusammengeschmolzen, nicht verändert.

2. Die zurückbleibende, nicht destillierte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten von den Krystallen abfiltriert und letztere aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es scheiden sich nadelförmige Krystalle von Azobenzol, weisse Krystalle von Hydrabenzol und gelbliche von Benzylidenanilin aus. Keineswegs lassen sich aber Hydrazoïne nachweisen. Das Hydrazobenzol ist nur zum Teil zersetzt in Azobenzol und Anilin. Ausserdem ist noch unzersetztes Hydrazobenzol und Benzaldehyd vorhanden.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Carbanilidobenzaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen Carbanilidobenzaldoximphenyläther und Natriumalkoholat kocht man auf dem Wasserbade in absolutem Alkohol. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser Körper reichlich aus. Letzterer, welcher kohlensaures Natrium ist, wird abfiltriert. Der Alkohol in viel Wasser gegossen scheidet einen Körper aus, der mit Äther ausgeschüttelt wird. Getrocknet und abgedunstet lässt letzterer eine weisse Masse zurück, die nach öfterem Umkristallisieren bei 144° C. schmilzt.

Da dieser Körper vermutlich Diphenylbenzenylamidin ist, wird dieses synthetisch auf dieselbe Weise aus Benzoë-

säure hergestellt, wie ein gleiches Amidin oben bereits aus Anissäure erhalten ist. Dieses hat dann die Formel:

$$C_6H_5-C(=N)-NH\cdot C_6H_5$$
$$C_6H_5$$

Sein Schmelzpunkt ist nach öfterem Umkrystallisieren 144° C., der auch nicht verändert wird, wenn das Amidin mit dem, durch Spaltung mit Natriumalkoholat erhaltenen Körper zusammengeschmolzsn wird. Die beiden Verbindungen sind also identisch.

Mit Natriumalkoholat wird Carbanilidobenzaldoximphenyläther in ein bei 144° C. schmelzendes Amidin von der Formel:

$$C_6H_5-C(=N)-NHC_6H_5$$
$$C_6H_5$$

glatt gespalten.

Darstellung von Orthonitrobenzaldoximphenyläther.

Zur Bereitung des Oxims werden molekulare Mengen Orthonitrobenzaldehyd und Phenylhydoxylamin in wenig absolutem Alkohol zusammen $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet ein gelber Krystallkuchen aus, der zerrieben und mit wenig Äther ausgewaschen, nach dem Umkrystallisieren aus heissem absoluten Alkohol in gelben Nadeln erhalten wird, die bei 94° C. schmelzen. Sie sind in heissem absoluten Alkohol und in Benzol leicht löslich und in kaltem Alkohol, oder Äther wenig, in Petroläther und gewöhnlichem Alkohol nicht löslich. Die vermutliche Konstitutionsformel:

$$C_6H_4(NO_2)-CH(-O-)=N-C_6H_5$$

wird durch die Molekulargewichts- und Stickstoff-Bestimmung bestätigt.

Molekulargewichtsbestimmung.

Gefriermethode. Benzol K = 50.

	Subst.	Benzol	Erniedr.	Mol.-Gew.
1.	0,0395	20	0,04	246
2.	0,0575	20	0,065	221.

Berechnetes: 242.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,14525 gab 14,5 ccm N = 11,3 % N.

Barometer: 738. Temp. 16° C.

Berechnet: 11,5 % N.

Darstellung von Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen von Orthonitrobenzaldoximphenyläther und Phenylisocyanat werden mit wenig wasserfreiem Benzol auf dem Wasserbade erhitzt. Erkaltet entsteht ein Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in weissen, bei 122° C. schmelzenden Nadeln erhalten wird. In heissem Alkohol und Benzol ist derselbe gut löslich.

Molekulargewichtsbestimmung.

Gefriermethode. Naphtalin K = 70.

	Subst.	Naphtal.	Erniedr.	Mol.-Gew.
1.	0,062	19,7	0,06	373
2.	0,145	19,7	0,14	368.

Berechnet: 361.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,227 gab 22 ccm N = 12 %.

Barometer: 742. Temp. 14° C.

Berechnet: 11,6 %.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther.

Mit alkoholischem Ammoniak wie oben zwei Stunden erhitzt, wird von dem Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther Kohlensäure abgespalten, da in die Spitze wieder carbaminsaures Ammoniak sublimiert ist. Aus der rotbraunen alkoholischen Lösung erhält man dunkle Schmieren, aus denen auf keine Weise ein einheitlicher Körper erhalten werden kann. Das Carbanilidoprodukt ist eben vollständig zerfallen.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther.

Werden molekulare Mengen Carbanilidokörper und Natriumalkoholat in bekannter Weise erhitzt, bildet sich infolge Kohlensäureabspaltung ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Natrium. Der Alkohol scheidet in Wasser gegossen einen Körper aus, der, durch Ausziehen mit Äther gewonnen, nach öfterm Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 113° C. besitzt. Man erhält ihn in gelben glänzenden Nadeln, die in absolutem Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind.

Ein Amidin von der vermutlichen Zusammensetzung obigen Körpers stellt man aus Orthonitrobenzoësäure nach früher angegebener Vorschrift her.

Es wird ein Amidin gebildet, welches nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 113° C. hat und mit dem oben erhaltenen Körper zusammengeschmolzen seinen Schmelzpunkt nicht ändert. Mit Natriumalkoholat wird also Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther in das Amidin

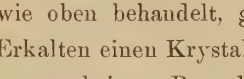
$$C_6H_4(NO_2)—C(=C_6H_5N)—NH\,C_6H_5$$

zerlegt unter Kohlensäureabspaltung.

Darstellung von Paraoxybenzaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen Paraoxybenzaldehyd und Phenylhydroxylamin, wie oben behandelt, geben nach $^1/_2$stündigem Erhitzen beim Erkalten einen Krystallkuchen, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Benzol in schwach gelben, bei 213° C. schmelzenden Nadeln ausfällt, die in heissem Alkohol fast unlöslich sind, in Aceton leicht gelöst werden.

Die Konstitutionsformel



erweist sich nach der Molekulargewichts- und Stickstoff-Bestimmung als richtig.

Molekulargewichtsbestimmung.

Aceton. Siedemethode K = 16,7.

	Substanz	Aceton	Erhöhung	Mol.-Gew.
1.	0,0470	15 g	0,025	207
2.	0,0835	15 g	0,045	206
3.	0,1055	15 g	0,055	213.

Berechnetes Mol.-Gew.: 213.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,2265 gab 13,6 ccm N = 6,8 % N.
Barometer: 742. Temperatur: 16° C.
Berechnet: 6,5 % N.

Darstellung von Carbanilidoparaoxybenzaldoximphenyläther.

In gleicher Weise, wie bei der Darstellung von Carbanilidokörper früher beschrieben ist, lässt man molekulare Mengen Paraoxybenzaldoximphenyläther und doppelt molekulare Mengen Phenylisocyanat mit wenig wasserfreiem Benzol übergossen auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde kochen und

krystallisiert den nach dem Erkalten der Lösung erhaltenen Krystallbrei aus heissem Benzol um. Man erhält farblose, bei 138° C. schmelzende Blättchen. Da die OH-Gruppe und das O des Oxims je ein Molekül Phenylisocyanat beanspruchen, müssen die doppelten Mengen von letzterem genommen werden. Die Umsetzung geht glatt vor sich.

Molekulargewichtsbestimmung.

Siedemethode Aceton K = 16,7.

	Substanz	Aceton	Erhöhung	Mol.-Gew.
1.	0,08	15,3 g	0,019	459
2.	0,2195	15,3 g	0,0505	474.

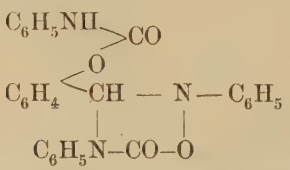
Berechnetes Mol.-Gew.: 451.

Stickstoffbestimmung.

Substanz: 0,2035 gab 16,7 ccm N = 9,34% N.

Barometer: 742. Temperatur: 16° C.

Obige gefundene Werte bestätigen die Formel:



deren Molekulargewicht 451 und Stickstoffgehalt 9,3% N ist.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Carbanilidoparaoxybenzaldoximphenyläther.

Im Schiessrohre eingeschlossen wird das Carbanilidoprodukt mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak einen Tag im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und überschüssigen Ammoniaks bleibt ein gelbes Öl zurück. Da sich vermutlich ein Amin, eine Base, gebildet hat, wird letzteres nach mehrtägigem Stehen mit Äther ausgezogen. Ungelöst bleibt ein Körper, der umkrystallisiert den Schmelzpunkt 145° C. zeigt und diesen mit Phenylharn-

stoff zusammengeschmolzen nicht ändert. Die Ätherlösung schüttelt man mit Kalilauge und lässt letztere direkt in verdünnte Essigsäure hineinlaufen. Es scheidet sich sofort ein Körper aus, der im Wasserdampfstrom gereinigt, den Schmelzpunkt 65° C. zeigt und mit synthetischem Paraoxydiphenylamin zusammengeschmolzen keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Paraoxydiphenylamin [1]) stellt man durch Erhitzen von Hydrochinon, Anilin und Chlorcalcium auf 260—270° C. im Schiessrohre her.

Durch Spaltung mit Ammoniak zerfällt das Carbanilidoprodukt in Phenylharnstoff und Paraoxydiphenylamin.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Carbanilidoparaoxybenzaldoximphenyläther.

Molekulare Mengen Carbanilidokörper und Natriumalkoholat in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, gaben einen reichlich weissen Niederschlag von kohlensaurem Natrium. Die alkoholische Lösung wird in Wasser gegossen und mit Äther der sich ausscheidende Körper ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdunsten erhält man ein Öl, aus dem nach einigen Tagen ein Körper krystallisiert, der aus heissem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 176° C. zeigt. Da vermutlich ein Amidin vorliegt, wird letzteres auf die im vorigen beschriebene Weise aus Paraoxybenzoësäure hergestellt. Das reine Amidin von der Formel:

$$C_6H_4(OH)—C(=C_6H_5N)—NHC_6H_5$$

hat nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 176° C., der durch Zusammenschmelzen des Körpers, der

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVI, S. 2799.

beim Spalten von Carbanilidoparaoxybenzaldoximphenyläther mit Natriumalkoholat erhalten ist, nicht verändert wird.

Durch Natriumalkoholat wird also das Carbanilidoprodukt glatt in das Amidin

$$C_6H_4(OH)—C(=NC_6H_5)—C_6H_5N$$

zerlegt.

Zusammenfassung.

Kurz zusammengefasst ergiebt sich aus vorliegender Arbeit folgendes:

1. Die aus Benzylhydroxylamin erhaltenen Oxime setzen sich mit Phenylisocyanat zur Carbanilidokörpern um, die mit alkoholischem Ammoniak und Natriumalkoholat folgende Spaltungen geben:

	Carbanilidoanisaldoximbenzyläther.	*Carbanilidobenzylaldoximbenzyläther.*
NH_3	Anisylidenanilin Anisaldehyd Benzaldehyd	Benzylidenanilin Benzaldehyd
C_2H_5—O Na	*Amidin* (flüssig) Benzaldehyd Anisaldehyd Anilin	*Amidin* (99° Smp.)

Carbanilidocuminaldoximbenzyläther.

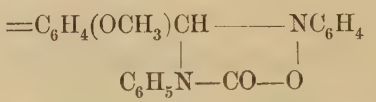
NH_3	Cuminaldehyd Benzaldehyd Anilin
C_2H_5—O Na	*Amidin* (flüssig) Cuminaldehyd Benzaldehyd Aniin

2. Phenylhydroxylamin giebt mit Anisaldehyd = Anisaldoximphenyläther

$$=C_6H_4(OCH_3)-CH(O)-NC_6H_5$$

Smp.: 117° C.

Letzteres mit Phenylisocyanat = Carbanilidoanisaldoximphenyläther

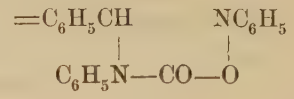


Smp.: 151° C.

3. Phenylhydroxylamin setzt sich mit Benzaldehyd zu Benzaldoximphenyläther um =

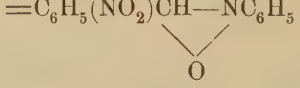
Smp.: 112° C.

letzteres mit Phenylisocyanat zu Carbanilidobenzaldoximphenyläther

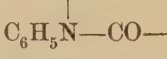


Smp.: 165° C.

4. Aus Orthonitrobenzaldehyd erhält man mit Phenylhydroxylamin = Orthonitrobenzaldoximphenyläther

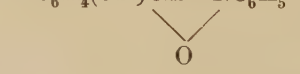


Smp.: 94° C.

Letzteres giebt mit Phenylisocyanat Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther = 

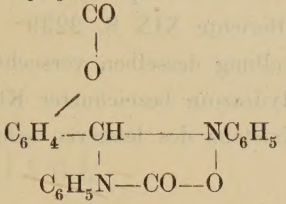
Smp: 122° C.

5. Mit Paraoxybenzaldehyd giebt Phenylhydroxylamin = Paraoxybenzaldoximphenyläther



Smp.: 213° C.

Aus diesem und Phenylisocyanat entsteht Carbanilido-paraoxybenzaldoximphenyläther C_6H_5NH



Smp.: 138° C.

6. Spaltung obiger Carbanilidokörper mit alkohol. Ammoniak und Natriumalkoholat.

	Carbanilidoanisaldoximphenyläther	*Carbanilidobenzaldoximphenyläther*
NH_3	Ein bei 105° C. schmelzender Körper Anisylidenanilin Anisaldehyd Anilin	Kyaphenin Azobenzol Benzaldehyd Anilin
C_2H_5-ONa	*Amidin* $=C_6H_4(OCH_3)C-NHC_6H_5$ $\|\|$ C_6H_5N Smp.: 132 Anisylidenanilin	*Amidin* $C_6H_5-C-NH-C_6H_5$ $\|\|$ C_6H_5N Smp.: 144° C.
	Carbanilidoorthonitrobenzaldoximphenyläther	*Carbanilodoparaoxybenzaldoximphenyläther*
NH_3	Zersetzt.	Paraoxydiphenylamin $=C_6H_4<^{OH}_{NHC_6H_5}$ Phenylharnstoff Smp.: 145° C.
C_2H_5-ONa	*Amidin* $C_6H_4(NO_2)-C-NC_6H_5$ $\|\|$ C_6H_6N Smp. 113° C.	*Amidin* $C_6H_4<^{OH}_{C-NHC_6H_5}$ $\|\|$ C_6H_5N Smp.: 176° C.

7. Bei den Spaltungen scheint sich ein dem Hydrazoïn ähnlicher Körper gebildet zu haben. Es wird nach der „Berichte XIX S. 2239“ angegebenen Vorschrift die Herstellung desselben versucht. Auf keine Weise kann ein mit Hydrazoïn bezeichneter Körper erhalten werden, so dass die Existenz des letzteren sehr fraglich erscheint.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann, für die liebenswürdige Unterstützung, sowie für das stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Clemens, Friedrich, *Adolf Schöttler*, geboren am 25. Februar 1866 zu Lammspringe, Sohn des evangelischen Lehrers Adolf Schöttler und seiner Frau Johanne geb. Wunder in Hildesheim.

Meine Schulbildung erlangte ich auf dem Gymnasium zu Hildesheim und trat in die Lehre bei Herrn Apotheker Helmkampff in Mühlhausen i/Th. Dann war ich in Wunsiedel, Hildesheim und Worms als Gehilfe thätig, um hierauf die Universität in Leipzig zu beziehen. Nach bestandener Staatsprüfung arbeitete ich in Berlin Bakteriologie, um dann wieder in Hannover eine Stellung zu übernehmen.

Ostern 1894 ging ich auf das Polytechnikum zu Braunschweig und kam im Wintersemester 1894/95 nach Erlangen, um im Laboratorium des Herrn Professor Beckmann eine chemische Arbeit zu vollenden. Am 18. Dezember 1895 bestand ich hierselbst meine Promotionsprüfung.